

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-293213

(43) 公開日 平成8年(1996)11月5日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 1/22			H 0 1 B 1/22	A
C 0 9 D 5/00	P P F		C 0 9 D 5/00	P P F
C 0 9 J 9/02			C 0 9 J 9/02	
H 0 1 B 1/00		7244-5L	H 0 1 B 1/00	F
H 0 5 K 1/09		7511-4E	H 0 5 K 1/09	A
審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 10 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-119244

(22) 出願日 平成7年(1995)4月19日

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 田近 弘

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡

績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 篠原 和浩

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡

績株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 安達 光雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属めっき下地用導電性ペースト

## (57) 【要約】

【目的】 フレキシブルプリント回路において、安価で半田付け可能な回路材料を提供する。

【構成】 絶縁基材上に導電性ペーストを印刷した後、金属めっきをして回路を形成する場合に使用する金属めっき下地用導電性ペーストにおいて、形状が粒子径が0.1~5 $\mu$ mの1次粒子が3次元状につながって1~20 $\mu$ mの高次構造の2次粒子を形成した銀粉を主体とする導電粉(A)、ガラス転移点温度が-50~20℃、還元粘度が0.3dl/g以上の結合剤(B)、これと反応し得る硬化剤(C)および溶剤(D)を主成分とし、(A)/(B)+(C)が60/40~95/5(重量比)かつ(B)/(C)が50/50~99/1(重量比)であり、かつ硬化後の破断伸度が20%以上であることを特徴とする金属めっき下地用導電性ペースト。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 絶縁基材上に導電性ペーストを印刷した後、金属めっきをして回路を形成する場合に使用する金属めっき下地用導電性ペーストにおいて、形状が粒子径が  $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$  の 1 次粒子が 3 次元状につながって  $1 \sim 20 \mu\text{m}$  の高次構造の 2 次粒子を形成した銀粉を主体とする導電粉 (A)、ガラス転移点温度が  $-50 \sim 20^\circ\text{C}$ 、還元粘度が  $0.3 \text{ dl/g}$  以上の結合剤 (B)、これと反応し得る硬化剤 (C) および溶剤 (D) を主成分とし、 $(A) / ((B) + (C))$  が  $60/40 \sim 95/5$  (重量比) かつ  $(B) / (C)$  が  $50/50 \sim 99/1$  (重量比) であり、かつ硬化後の破断伸度が 20% 以上であることを特徴とする金属めっき下地用導電性ペースト。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は導電性ペーストに関するものであり、さらに詳しくは導電性ペーストをフィルムまたは基板上に印刷、硬化して回路を形成し、この上に金属めっきを施して回路を作成するために使用する金属めっき下地用導電性ペーストに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 現在、フレキシブルプリント回路には銅張りポリイミドフィルム (FCL) をエッチングして回路を形成した FPC が使用されている。この FPC は半田付可能であり、さらに高度の耐屈曲性、信頼性、耐熱性をあわせもつ優れた材料であるが、基材であるポリイミドフィルムが高価である上、エッチング工程を含む多くの加工工程が必要であるため非常に高価であり、FPC に替わる安価な回路材料の開発が要望されている。一方、PET フィルムに導電性ペーストを印刷したメンブレン回路は低コストで軽量であり、キーボードやスイッチなどに広く使用されている。しかしながら、通常、導電性ペーストに銀またはカーボンペーストを使用しており半田付けができず、部品の実装が困難である。また、回路抵抗も銅箔に比較してかなり高いためインピーダンス特性に劣り、用途が大幅に限定される欠点がある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上記の問題点を解決するために、絶縁基材に導電性ペーストを印刷、硬化した上に金属めっきをすることにより、安価で FPC 並みの性能を有する回路材料を作成するアディティブ法が検討されている。たとえば、かかる技術としては特開平 6-120643 号公報、特開昭 60-136394 号公報、特開昭 64-51691 号公報などが知られているが、これらに記載の導電性ペーストはいずれも市販のメンブレン用導電性ペーストをそのまま使用するなど充分検討されておらず、満足なものはない。すなわち、上記の導電性ペーストは絶縁基材に印刷、硬化した状態での基材に対する密着性は充分なものであるが、この上に金

属めっきをすると基材に対する良好な接着力が得られず、さらには耐湿性、耐熱性などの耐久性にも劣るためほとんど実用化されていない。また、特開昭 61-224491 号公報、特開昭 57-15487 号公報では紫外線または電子線硬化型の導電性ペーストを用いたアディティブ法を検討しているが、これらのものは導電性ペーストの硬化時に高温の熱処理を必要としないため、紙フェノール基板などの基板の変形は防げるものの、金属めっき後の接着力が劣り実用化されていない。特に、ポリイミドフィルム、PET フィルムなどのフレキシブルな基材に対しては著しく接着力が劣り使用できない。また、これらのものは耐熱性、耐湿性にも劣るためほとんど実用化されていない。また、公知の導電性ペーストとしては特開昭 59-206459 号公報がある。このものは、通常フレーク状または球状の銀粉とポリブタジエン系バインダーを使用したメンブレン回路用の銀ペーストであるが、通常の使用 (金属めっきをしない用途) においては比較的良好な特性が得られるものの、この上に金属めっきを施すと良好な接着強度が得られない。特開平 1-159906 号公報ではフレーク状 (りん片状) 銀粉と共重合ポリエステル樹脂をバインダーに使用した銀ペーストが知られているが、この場合も通常の使用においては優れた密着性、屈曲性、導電性を有するが、金属めっきの下地に使用すると良好な接着強度が得られない。すなわち、この銀ペーストは銀粉にフレークを用いており、さらにはこの銀ペーストの硬化物の後述する破断伸度は 5% 程度と低いため、良好な金属めっき後の接着力が得られないのである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者等はこのような問題を解決するために、鋭意検討した結果、形状が粒子径が  $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$  の 1 次粒子が 3 次元状につながって  $1 \sim 20 \mu\text{m}$  の高次構造の 2 次粒子を形成した銀粉を主体とする導電粉とガラス転移点温度が  $-50 \sim 20^\circ\text{C}$ 、還元粘度が  $0.3 \text{ dl/g}$  以上の結合剤を使用し、かつ、硬化後の破断伸度が 20% 以上であることを特徴とする導電性ペーストは絶縁基材とりわけ PET に代表される有機フィルムに対するめっき後の接着性を著しく向上でき、さらには耐熱性、耐湿性が優れることを見出し、本発明に到達した。即ち、本発明は絶縁基材上に導電性ペーストを印刷した後、金属めっきをして回路を形成する場合に使用する金属めっき下地用導電性ペーストにおいて、形状が粒子径が  $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$  の 1 次粒子が 3 次元状につながって  $1 \sim 20 \mu\text{m}$  の高次構造の 2 次粒子を形成した銀粉を主体とする導電粉 (A)、ガラス転移点温度が  $-50 \sim 20^\circ\text{C}$ 、還元粘度が  $0.3 \text{ dl/g}$  以上の結合剤 (B)、これと反応し得る硬化剤 (C) および溶剤 (D) を主成分とし、 $(A) / ((B) + (C))$  が  $60/40 \sim 95/5$  (重量比) かつ  $(B) / (C)$  が  $50/50 \sim 99/1$  (重量比) であり、か

つ硬化後の破断伸度が20%以上であることを特徴とする金属めっき下地用導電性ペーストである。

【0005】本発明に使用する導電粉(A)は図1に示したような形状が粒子径が0.1~5 $\mu$ m、好ましくは0.2~1 $\mu$ mの1次粒子が3次元状につながって1~20 $\mu$ m、好ましくは2~10 $\mu$ mの高次構造の2次粒子を形成した銀粉を主体とする導電粉を主体とするものである。この銀粉の形状は特開平1-159906号公報などに記載された電解銀などに見られる公知の樹枝状(デンドライト状)の形状とは全く異なるものである。この銀粉の好ましい比表面積は1.0~2.5m<sup>2</sup>/g、さらに好ましくは1.3~2.2m<sup>2</sup>/gである。驚くべきことに、この形状の銀粉を使用することにより、絶縁基材とくにPETに代表されるフレキシブルな有機フィルムに対する優れた金属めっき後の接着性が得られる。公知のフレーク状銀粉では良好な比抵抗は得られるが、金属めっき後の接着強度が低く実用的でなく、球状銀粉では比抵抗が著しく高くなり使用できない。また、前述した公知の樹枝状(デンドライト状)銀粉はペースト粘度が高くなり好ましくなく、金属めっき後の接着強度も不良である。本発明に使用する導電粉(A)としては、特性を低下しない範囲で公知のフレーク状銀粉、球状銀粉、樹枝状銀粉、グラファイト粉、カーボン粉、ニッケル粉、銅粉、アルミ粉、インジウム粉などを併用しても良いが、図1に示したような形状が粒子径が0.1~5 $\mu$ mの1次粒子が3次元状につながって1~20 $\mu$ mの高次構造の2次粒子を形成した銀粉を少なくとも全導電粉量の50%以上、好ましくは70%以上使用することが必要である。

【0006】本発明に使用する導電粉(A)の配合量は、(A)/(B)+(C)(重量比)が60/40~95/5であり、好ましくは70/30~85/15である。(A)が(A)/(B)+(C)において60/40未満では良好な導電性が得られず、95/5を越えると有機フィルムに対する金属めっき後の接着性が低下する。

【0007】本発明に使用する結合剤(B)はその種類に制限はないが、後述するように、銀ペースト硬化後に20%以上の破断伸度が得られることが必要である。また、結合剤(B)の種類としては、PETフィルムなどの有機フィルムを基材として使用する場合には、基材に対する金属めっき後の接着性及び耐屈曲性からポリウレタン樹脂および/または共重合ポリエステル樹脂が最も好ましい。

【0008】本発明に使用する結合剤(B)と硬化剤(C)との配合比は、(B)/(C)(重量比)が50/50~99/1、好ましくは70/30~85/15である。(B)/(C)が上記の範囲を外れると耐屈曲性および金属めっき後の接着性が不良となる。

【0009】本発明の導電性ペーストは硬化後の破断伸

度が20%以上、好ましくは80%以上である必要がある。破断伸度が20%未満では良好な金属めっき後の接着性が得られない。

【0010】本発明の結合剤(B)はガラス転移点温度が-50~20℃、好ましくは-35~0℃、さらに好ましくは-35~-15℃であり、還元粘度0.3dl/g以上、好ましくは0.5~1.5dl/gであることが必要である。ガラス転移点温度が-50℃未満では良好な金属めっき後の接着性が得られず、また耐湿性などの環境特性が悪化する。20℃を越えると硬化後の良好な破断強度および破断伸度が得られず、このため金属めっき後の良好な接着性が得られない。還元粘度が0.3dl/g未満では、硬化後の良好な破断伸度が得られず、このため良好な金属めっき後の接着性が得られない。また、ペースト粘度が低下し、好ましくない。

【0011】本発明の結合剤(B)としてポリウレタン樹脂を使用する場合は公知の方法により、分子量500以上のポリオールと必要に応じて分子量500未満の鎖延長剤をイソシアネート化合物と反応させて合成したものを使用することができる。ポリウレタン樹脂に使用する分子量500以上のポリオールとしてはポリエーテルポリオール、(メタ)アクリルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートジオール、ポリブタジエンポリオールなどがあるが、金属めっき後の接着性、耐久性よりポリエステルポリオールが好ましい。ポリエステルポリオールのうち、脂肪族ポリエステルポリオールをポリエステルポリオールの50重量%以上使用することが金属めっき後の接着力の点で特に好ましい。鎖延長剤として使用する分子量500未満のポリオールとしてはネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、エチレングリコール、HPN(ネオペンチルグリコールのヒドロキシシバリン酸エステル)、トリメチロールプロパン、グリセリンなどの公知のポリオールが挙げられる。さらにジメチロールプロピオン酸のようなカルボキシル基含有ポリオールなども鎖延長剤として使用できる。ポリウレタン樹脂に使用するジイソシアネート化合物は、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トルレンジイソシアネート、ジフェニルメタレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどが挙げられる。

【0012】結合剤(B)としてポリウレタン樹脂を使用する場合は分子量500以上のポリエステルジオール100重量部と分子量500未満の鎖延長剤0~40重量部に有機ジイソシアネート化合物を反応させて得られるウレタン基濃度500~4000当量/10<sup>6</sup>gのポリウレタン樹脂が金属めっき後の接着力および耐久性の点でより好ましい。

【0013】本発明の結合剤(B)として共重合ポリエ

ステル樹脂を使用する場合は公知の方法により減圧下で重縮合して得られたものを使用することができる。共重合ポリエステルは飽和ポリエステルが好ましい。また、ポリエステル樹脂を重合後、180〜230℃でε-カプロラクトンなどの環状エステルを後付加（開環付加）してブロック化したり、無水トリメリット酸、無水フタル酸などの酸無水物を後付加して酸価を付与してもよい。ポリエステルに共重合するジカルボン酸は、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、アゼライン酸などの脂肪族ジカルボン酸、SLB-12、ULB-20、SL-20、SB-20、ST-2、PML-6CM、IPU-22（いずれも岡村製油（株）製）などの炭素数12〜28の2塩基酸、1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサレンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサレンジカルボン酸、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、3-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、2-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ジカルボキシ水素添加ビスフェノールA、ジカルボキシ水素添加ビスフェノールS、ダイマー酸、水素添加ダイマー酸、水素添加ナフタレンジカルボン酸、トリシクロデカンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸が挙げられる。また、発明の内容を損なわない範囲で、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸などの多価のカルボン酸、フマル酸などの不飽和ジカルボン酸、さらに、5-スルホイソフタル酸ナトリウム塩などのスルホン酸金属塩基含有ジカルボン酸を併用してもよい。本発明の結合剤（B）として使用されるポリエステルに用いられるアルキレングリコールは、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,2-シクロヘキサジメタノール、ダイマージオールなどが挙げられる。また、発明の内容を損なわない範囲でトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ポリグリセリンなどの多価ポリオールを併用してもよい。このうち、耐湿性の面より、酸成分は芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸、炭素数10以上の脂肪族ジカルボン酸、炭素数12〜28の2塩基酸、水素添加ダイマー酸の組み合わせが好ましく、グリコール成分はネオペンチルグリコール、炭素数5〜10の長鎖脂肪族ジオール、ダイマージオールが好ましい。

【0014】本発明の結合剤（B）は上記のポリウレタン樹脂、共重合ポリエステル樹脂などに発明の内容を損なわない範囲でエポキシ樹脂またはフェノール樹脂などを配合してもよい。これらの樹脂を適量配合することにより、金属めっき後の接着力が増大する。本発明に使用する結合剤（B）に反応し得る硬化剤（C）は種類は限定しないが、接着性、耐屈曲性、硬化性などからイソシアネート化合物が特に好ましい。さらに、これらのイソシアネート化合物はブロック化して使用することが貯蔵安定性から好ましい。イソシアネート化合物以外の硬化剤としては、メチル化メラミン、ブチル化メラミン、ベンゾグアナミン、尿素樹脂などのアミノ樹脂、酸無水物、イミダゾール類、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などの公知の化合物が挙げられる。

【0015】イソシアネート化合物としては、芳香族、脂肪族のジイソシアネート、3価以上のポリイソシアネートがあり、低分子化合物、高分子化合物のいずれでもよい。例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トルレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートあるいはこれらのイソシアネート化合物の3量体、及びこれらのイソシアネート化合物の過剰量と、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ソルビトール、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の低分子活性水素化合物または各種ポリエステルポリオール類、ポリエーテルポリオール類、ポリアミド類の高分子活性水素化合物などと反応させて得られる末端イソシアネート基含有化合物が挙げられる。

【0016】ブロックイソシアネート化剤としては、例えばフェノール、チオフェノール、メチルチオフェノール、エチルチオフェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、ニトロフェノール、クロロフェノールなどのフェノール類、アセトキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシムなどのオキシム類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類、エチレングリコールヒドリン、1,3-ジクロロ-2-プロパノールなどのハロゲン置換アルコール類、t-ブタノール、t-ペンタノールなどの第三級アルコール類、ε-カプロラクタム、δ-バレロラクタム、γ-ブチロラクタム、β-プロピロラクタムなどのラクタム類が挙げられ、その他にも芳香族アミン類、イミド類、アセチルアセトン、アセト酢酸エステル、マロン酸エチルエステルなどの活性メチレン化合物、メルカプタン類、イミン類、イミダゾール類、尿素類、ジアリール化合物類、重亜硫酸ソーダ等も挙げられる。このうち、硬化性よりオキシム類、イミダゾール

類、アミン類がとくに好ましい。

【0017】これらの架橋剤には、その種類に応じて選択された公知の触媒あるいは促進剤を併用することもできる。

【0018】本発明に使用される溶剤(D)はその種類に制限はなく、エステル系、ケトン系、エーテルエステル系、塩素系、アルコール系、エーテル系、炭化水素系などが挙げられる。このうち、スクリーン印刷する場合はエチルカルビトールアセテート、ブチルセロソルブアセテート、イソホロン、シクロヘキサノンなどの高沸点溶剤が好ましい。

【0019】

【実施例】本発明を以下の実施例を用いて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。実施例中、単に部とあるものは重量部を示す。また、各測定項目は以下の方法に従った。

【0020】1. 粘度

25±1℃で、E型回転粘度計で3°コーン、5rpmで測定した。

【0021】2. 揺変度

25±1℃で、E型回転粘度計で3°コーン、2.5rpm/10rpmで測定した。揺変度は次式で算出した。

揺変度=粘度(2.5rpm)/粘度(10rpm)

【0022】3. 還元粘度( $\eta_{sp}/c$ )

サンプル樹脂をフェノール/テトラクロロエタン(60/40重量比)混合溶媒に0.400g/1.00mlの濃度で溶解し、オストワルト粘度計を用いて、30℃で測定した。

【0023】4. 分子量

GPCによりポリスチレン換算の数平均分子量を測定した。

【0024】5. ガラス転移点温度(T<sub>g</sub>)

示差走査熱量計(DSC)を用いて、20℃/分の昇温速度で測定した。サンプルは試料5mgをアルミニウム押え蓋型容器に入れ、クリンプした。

【0025】6. 酸価

試料0.2gを精秤し20mlのクロロホルムに溶解した。次いで、0.01Nの水酸化カリウム(エタノール溶液)で滴定して求めた。指示薬には、フェノールフタ

【0026】7. 比抵抗

150℃で30分間加熱硬化した導電性ペーストの比抵抗を4深針抵抗測定器を用いて測定した。

【0027】8. 金属めっき後の接着力

75μmのアニール処理済PETフィルムに導電性ペーストを用いて1mm幅のラインをスクリーン印刷し、150℃で30分間加熱硬化した。次いで、5%NaOHで洗浄し、50ボーメ度の硫酸で表面活性を行った後、硫酸銅系めっき浴(硫酸銅200g/l、硫酸50g/l、

1、塩素イオン50mg/l、光沢剤からなる)を用いて3A/dm<sup>2</sup>で銅の厚みが30~35μmになるように銅めっきを行ったものをテストピースとした。テストピース裏面に両面テープで補強板をはり、引張り試験機で50mm/minで90°はくり試験を行った。

【0028】9. 破断伸度

導電性ペーストをテフロンシートにアブリケーターで塗布し、150℃/30分間加熱硬化した後、塗膜をはくりし、これを引張り試験機で50mm/minで引張り、破断伸度を測定した。尚、サンプル幅1cm、サンプル長5cm、膜厚30~40μmで測定した。

【0029】合成例. 1 (ポリウレタン樹脂I)

四つ口フラスコに脂肪族系ポリエステルジオールOD-X-688(大日本インキ工業(株))100部、鎖延長剤としてのネオベンチルグリコール6部、1,6-ヘキサジオール2部、エチルカルビトールアセテート157部、ブチルセロソルブアセテート52部を仕込み、窒素気流化で60℃に加熱し、さらにジフェニルメタンジイソシアネートを31部仕込み、ゆるやかに80℃まで加熱し、残イソシアネートが検出されなくなるまで5時間反応した。得られたポリウレタン樹脂は還元粘度1.10dl/g、数平均分子量38000、T<sub>g</sub>=-32℃であった。

【0030】合成例. 2 (ポリウレタン樹脂II)

四つ口フラスコに脂肪族系ポリエステルジオールOD-X-688(大日本インキ工業(株))70部、芳香族系ポリエステルジオールバイロン220(東洋紡績(株))30部、延長剤としてのネオベンチルグリコール6部、1,6-ヘキサジオール2部、エチルカルビトールアセテート157部、ブチルセロソルブアセテート52部を仕込み、窒素気流化で60℃に加熱し、さらにジフェニルメタンジイソシアネートを31部仕込み、ゆるやかに80℃まで加熱し、残イソシアネートが検出されなくなるまで5時間反応した。得られたポリウレタン樹脂は還元粘度1.25dl/g、数平均分子量42000、T<sub>g</sub>=-15℃であった。

【0031】合成例. 3 (ポリエステル樹脂I)

グビリュウ精留塔を具備した四つ口フラスコにジメチルテレフタル酸49部、ジメチルイソフタル酸107部、ネオベンチルグリコール33部、1,5-ペンタンジオール186部、テトラブチルチタネート0.068部を仕込み、180℃、3時間エステル交換を行った。次いで、セバシン酸40部を仕込み、さらにエステル化反応を行った。次に、1mmHg以下まで徐々に減圧し、240℃、1時間重合した。得られた共重合ポリエステルの組成は、テレフタル酸/イソフタル酸/セバシン酸/ネオベンチルグリコール/1,5-ペンタンジオール=25/55/20//15/85(モル比)で還元粘度0.55dl/g、数平均分子量16000、酸価1.1mgKOH/g、T<sub>g</sub>=-14℃であった。

## 【0032】合成例 4 (ポリエステル樹脂II)

グリビュー精留塔を具備した四つ口フラスコにジメチルテレフタル酸101部、ジメチルイソフタル酸35部、エチレングリコール93部、ネオペンチルグリコール73部、テトラブチルチタネート0.068部を仕込み、180℃、3時間エステル交換を行った。次いで、セバシン酸61部を仕込み、さらにエステル化反応を行った。次に、1mmHg以下まで徐々に減圧し、240℃、1時間重合した。得られた共重合ポリエステルの組成は、テレフタル酸/イソフタル酸/セバシン酸/エチレングリコール/ネオペンチルグリコール=52/18/30/55/45 (モル比) で還元粘度0.64dl/g、数平均分子量22000、酸価1.5mg KOH/g、Tg=7℃であった。

## 【0033】実施例 1

形状が図1に示した粒子径が0.1~5μmの1次粒子が3次元状につながって1~20μmの高次構造の2次粒子を形成した形状で、比表面積が1.62m<sup>2</sup>/gの銀粉A-1、77.0部、ポリウレタン樹脂Iワニス(固形分40%)43.3部、ブロックイソシアネート化合物C-1溶液(ヘキサメチレンジイソシアネート、\*

\*イソシアヌレートアダクトのブタノオキシムブロック体、固形分80%)7.1部、分散剤0.2固形部を配合し、充分ブレミックスした後、チルド3本ロール混練り機で、3回通して分散した。得られた銀ペーストは粘度34.1(pa·s)、揺変度1.47、比抵抗 $5 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 、破断伸度180%であり、銅めっき後の接着力は1.2kg/cmで良好であった。また、銅めっきを施した後に60℃、95%RHで1000時間環境試験をした後の接着力保持率は95%で非常に良好な耐湿性を有した。結果を配合とともに表-1に示す。

## 【0034】実施例 2~7

実施例 1と同様に実施例2~7の銀ペーストを表-1の配合に従って作成し、評価した。結果を表-1に示す。

## 【0035】比較例 1~8

実施例 1と同様に比較例1~8の銀ペーストを表-2の配合に従って作成し、評価した。結果を表-2に示す。

## 【0036】

【表1】

表-1 実施例

		1	2	3	4	5	6	7
配 合	導電粉(A)	A-1 <sup>1)</sup>	A-1/A-2 <sup>2)</sup>	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	重量部	77	59/18	77	77	77	72	82
	結合剤(B)	ポリウレタン(I)	ポリウレタン(I)	ポリウレタン(II)	ポリメタ(I)	ポリメタ(II)	ポリウレタン(I)	ポリメタ(II)
	固形部	17.3	17.3	17.3	17.3	18.4	21.0	13.5
	硬化剤(C)	C-1 <sup>3)</sup>	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1
	分散剤(固形部)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(A)/(B)+(C)		77/23	77/23	77/23	77/23	77/23	72/28	82/18
(B)/(C)		75/25	75/25	75/25	75/25	80/20	75/25	75/25
(B)のTg(℃)		-32	-32	-15	-14	7	-32	7
(B)の還元粘度(dl/g)		1.10	1.10	1.25	0.55	0.64	1.10	0.64
塗 料 物 性	破断伸度(%)	180	170	150	135	130	230	80
	接着力(g/cm)	1200	1050	1000	1050	800	1250	720
	比抵抗( $\times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ )	9.5	6.0	10.0	9.9	10.0	53.0	8.1

1) 高次構造銀粉(比表面積1.62m<sup>2</sup>/g、形状を図1に示す)

2) フレーク状銀粉(平均粒子径4.5μm、比表面積0.70m<sup>2</sup>/g)

3) ブロックイソシアネート化合物

(ヘキサメチレンジイソシアネート、イソシアヌレートアダクトのブタノオキシムブロック体)

[0037]

\* \* [表2]

表-2 (その1) 比較例

		1	2	3	4
配 合	導電粉 (A)	A-2	A-3 <sup>4)</sup>	A-2	A-1
	重量部	89	77	89	77
	結合剤 (B)	ポリウレタン (I)	ポリウレタン (I)	ポリエステル (II)	ポリエステル <sup>5)</sup>
	固形部	8.3	17.3	9.4	17.3
	硬化剤 (C)	C-1	C-1	C-2 <sup>6)</sup>	C-1
	固形部	2.8	5.7	1.6	5.7
	分散剤 (固形部)	0.2	0.2	0.2	0.2
	(A) / ((B) + (C))	89/11	77/23	89/11	77/23
	(B) / (C)	75/25	75/25	85/15	75/25
	(B) の T <sub>g</sub> (°C)	-32	-32	7	45
塗 料 物 性	(B) の還元粘度 (dl/g)	1.10	1.10	0.64	0.60
	破断伸度 (%)	35	180	5	3
	接着力 (g/cm)	300	450	250	180
	比抵抗 ( $\times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ )	8.0	15.0	7.5	10.0

4) フレーク状鋳粉 (平均粒子径 4.5  $\mu\text{m}$ 、比表面積 0.65  $\text{m}^2/\text{g}$ )

5) 共重合ポリエステル樹脂 (東洋紡績 (株))

6) ヘキサメチレンジイソシアネート、ビウレット3量体のメチルエチルケトオキシム  
ブロック体)

[0038]

[表3]

表-2 (その2) 比較例

		5	6	7	8
配 合	導電粉 (A)	A-1	A-1	A-1	A-2
	重量部	77	77	77	80
	結合剤 (B)	ポリブタジエン系 UR-1400	ポリブタジエン系 (I)	ポリブタジエン系 (I)	ポリブタジエン系 R-4510 <sup>7)</sup>
	固形部	17.3	23.0	10.4	10
	硬化剤 (C)	C-1	C-1	C-1	エポック Q-9062 <sup>9)</sup>
	固形部	5.7	0	12.6	10
分散剤 (固形部)		5.7	0.2	0.2	0.2
(A) / ((B) + (C))		77/23	77/23	77/23	80/20
(B) / (C)		75/25	100/0	45/55	50/50
(B) の T <sub>g</sub> (°C)		83	-14	-14	-
(B) の還元粘度 (dl/g)		0.96	0.55	0.55	-
塗 料 物 性	破断伸度 (%)	3	80	18	45
	接着力 (g/cm)	200	260	190	120
	比抵抗 (×10 <sup>-8</sup> Ω・cm)	10.0	9.5	10.0	55.0

7) ポリエステルウレタン樹脂 (東洋紡績 (株))

8) 末端水酸基ポリブタジエン (出光石油化学 (株))

9) ポリブタジエン系フェノールブロッ化イソシアネートプレポリマー  
(出光石油化学 (株))

【0039】

【発明の効果】本発明の導電性ペーストを使用することにより、各種絶縁基材とくにPETに代表される有機フィルムに対する金属めっき後の接着性を大幅に向上でき、安価で半田付け可能な回路材料を作成することが可

能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明において使用する高次構造の2次粒子を形成した銀粉を電子顕微鏡写真によって拡大したもので

30 ある。



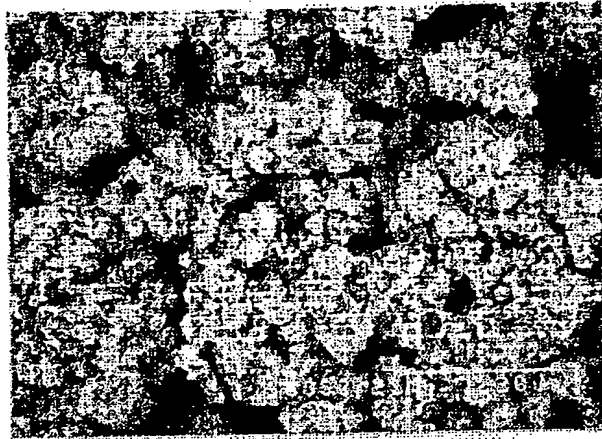
【図1】

BEST AVAILABLE COPY

図面代用写真

高次構造の2次粒子を形成した銀粉（電子顕微鏡写真）

x1200



x3200



x8000



フロントページの続き

	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
(51)Int.Cl. <sup>6</sup>			H 0 5 K	3/24 A
	H 0 5 K	7511-4E		
(72)発明者	青木 孝男		(72)発明者	福井 俊晴
	滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡			大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
	績株式会社総合研究所内			産業株式会社内
(72)発明者	近藤 孝司		(72)発明者	畑瀬 博
	滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡			大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
	績株式会社総合研究所内			産業株式会社内
(72)発明者	船曳 崇章		(72)発明者	田邊 功二
	大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器			大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
	産業株式会社内			産業株式会社内